

**SOLUTION OF CHITOSAN IN DILUTE SULFURIC ACID AND ITS PRODUCTION**

**Patent number:** JP7330808  
**Publication date:** 1995-12-19  
**Inventor:** KOBAYASHI MASAYUKI; ISE HIROSHI; SEKI MITSUTAKA; TSUCHIDA SHINYA; YAMANAMI TAKANORI; Horiguchi Shojiro  
**Applicant:** DAINICHISEIKA COLOR CHEM  
**Classification:**  
- **International:** C08B37/08  
- **European:**  
**Application number:** JP19940144088 19940603  
**Priority number(s):** JP19940144088 19940603

[Report a data error here](#)**Abstract of JP7330808**

**PURPOSE:** To prepare a solution by dissolving chitosan in a dilute sulfuric acid of a specific concentration, thus isolating the fine particles of chitosan through simplified procedures in no need of expensive reagents. **CONSTITUTION:** This solution is prepared by dissolving chitosan in dilute sulfuric acid of 0.5-30wt.% concentration. Chitosan is brought into contact with or mixed with the dilute sulfuric acid at least 50 deg.C and a mixture of chitosan with the dilute sulfuric acid is heated up to 50 deg.C to form into a solution. The amount of the sulfuric acid is 0.2-10, preferably 0.8-4 fold molar amount based on the amino groups in chitosan. The concentration of chitosan is 0.5-15wt.% in the dilute sulfuric acid. The solution is cooled down below 50 deg.C to cause precipitation of the fine particles of chitosan.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-330808

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 B 37/08

識別記号 庁内整理番号  
7433-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平6-144088

(22)出願日 平成6年(1994)6月3日

(71)出願人 000002820

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(72)発明者 小林 誠幸

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

大日精化工業株式会社内

(72)発明者 伊勢 浩志

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

大日精化工業株式会社内

(72)発明者 関 光孝

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

大日精化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 キトサンの希硫酸水溶液及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 加熱溶液を冷却することによってキトサンを  
微粒子として析出させることができるキトサンの希酸水  
溶液及びその製造方法の提供。

【構成】 加熱希硫酸水溶液にキトサンを溶解して得ら  
れるキトサンの希硫酸水溶液。

BEST AVAILABLE COPY

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キトサンが0.5～30重量%濃度の希硫酸に溶解してなることを特徴とするキトサンの希硫酸水溶液。

【請求項2】 キトサンと少なくとも50℃の希硫酸を接触させることを特徴とするキトサンの希硫酸水溶液の製造方法。

【請求項3】 キトサンと少なくとも50℃以上の希硫酸とを混合する請求項2に記載のキトサンの希硫酸水溶液の製造方法。

10

【請求項4】 キトサンと希硫酸の混合物を少なくとも50℃に加熱する請求項2に記載のキトサンの希硫酸水溶液の製造方法。

【請求項5】 希硫酸の濃度が0.5～30重量%である請求項2に記載のキトサンの希硫酸水溶液の製造方法。

【請求項6】 硫酸の量がキトサンのアミノ基量の0.2～10倍モルである請求項2に記載のキトサンの希硫酸水溶液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はキトサンの希硫酸水溶液及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 キチンを脱アセチル化して得られるキトサンは、そのユニークな性質を利用して種々の分野への応用が試みられている。例えば、医療分野では創傷被覆剤として、化粧品分野では粉体特性の改良剤として、塗料分野では増粘剤、分散剤あるいは被膜形成剤として等の利用が試みられている。

20

【0003】 特に化粧品の分野では、パウダー化粧品の粉体特性改良剤として微粒子状のキトサンに対する要望が強い。キトサンは、希酸水溶液に常温で溶解することはよく知られている。また、サリチル酸、リン酸等の水溶液には難溶性であるが、加熱すると溶解するが、冷却してもキトサンは析出せずに安定な水溶液のままで存在することもよく知られている。これらの水溶液から固体粒子状のキトサンを単離するには、凍結乾燥や噴霧乾燥等の費用のかかる方法が必要であり、粒子状のキトサンを得ることは容易ではない。

30

【0004】 特公昭51-6720号公報には、キトサンは濃硫酸に溶解するが、キトサンは硫酸化キトサンに変化しキトサンそのものは回収することができないこと、また、0～30℃の温度で溶解することも必要であり、30℃を越えるとキトサンは炭化分解乃至キトサンの構成糖そのものが分解することが記載されている。

40

## 【0005】

【本発明が解決しようとする課題】 本発明者等は、溶液からキトサン微粒子を容易に析出させ、単離できるキトサンの溶液を得るべく種々検討した結果、希酸の中では

50

キトサンを溶解しない数少ない代表である希硫酸に特定の条件下ではキトサンが溶解し、この溶液からキトサン微粒子を容易に析出させ、単離できることを知見し、本発明を完成するに至った。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、キトサンが0.5～30重量%濃度の希硫酸に溶解してなることを特徴とするキトサンの希硫酸水溶液が提供される。また、本発明によれば、キトサンと少なくとも50℃の希硫酸とを接触させることを特徴とするキトサンの希硫酸水溶液の製造方法が提供される。

## 【0007】

【作用】 少なくとも50℃の特定濃度の希硫酸とキトサンを接触させることにより、キトサンが希硫酸に溶解した溶液が得られる。また、この溶液を冷却することによって微粒子状のキトサンが析出する。

## 【0008】

【好ましい実施態様】 以下に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。本発明において使用するキトサンは、カニ、エビ、昆虫等の甲殻あるいはキノコ等に含まれている天然高分子物の一種であるキチンの脱アセチル化物であり、2-アミノ-2-デオキシ-D-グルコースを1構成単位とする塩基性多糖類である。このような脱アセチル化キチンであるキトサンは、既に工業的に生産されており、種々のグレードのものが入手できるが、脱アセチル化度は約70～80%程度である。本発明においては脱アセチル化度は特に制約はない。また、キトサンの分子量も特に制約はない。用途に応じてキトサン微粒子に要求される特性を満足するように、最適な脱アセチル化度や分子量を適宜選択すればよい。

【0009】 本発明において使用する希硫酸は、キトサンを変質させずに溶解させるには、濃度が0.5～30重量%の範囲で、硫酸の使用量はキトサンのアミノ基に対して0.2～10倍モルであるのが好ましい。0.2倍モル未満ではキトサンは溶解し難く、10倍モルを越える加水分解による低分子量化が激しくなり好ましくない。好ましくは0.8～4倍モルである。

【0010】 本発明においてキトサンを希硫酸に溶解させるには、少なくとも50℃の希硫酸を使用することが必要である。50℃未満ではキトサンは溶解し難い。90℃以上となると褐色に着色してくるので好ましくない。好ましくは60～80℃である。キトサンを希硫酸に溶解させるには、キトサンと50℃以上に加熱した希硫酸とを混合しても、キトサンと希硫酸を混合してから混合物を50℃以上に加熱してもよい。キトサンの濃度は特に制約されないが、通常、希硫酸溶液中0.5～15重量%である。

【0011】 このようしてキトサンの希硫酸水溶液が得られる。この溶液を50℃未満に冷却することにより、微粒子状のキトサンが析出する。本発明では、希硫酸に

溶解したキトサンは、使用する硫酸の量（濃度）によってキトサンもしくはキトサンの硫酸塩またはこれらの混合物である。従って、キトサン微粒子を硫酸塩の形で使用することが不都合な場合には、単離した微粒子を公知のアルカリ水溶液で中和すれば本来のキトサンとすることができる。

## 【0012】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。特に断らない限り実施例中の%は重量基準である。

## 実施例1

5リットルのセパラブルフラスコに、キトサン（0.5%濃度、粘度1500cps、脱アセチル化度75%）240gとイオン交換水3600gを入れ、攪拌下に95%濃硫酸290gを添加した。添加終了後、フラスコの内容物を加熱して80℃に昇温するとキトサンは溶解し、本発明のキトサンの硫酸水溶液が得られた。そのまま1時間保持した後、グラスフィルターで熱時濾過して不溶解分を除去し、濾過液を室温まで冷却するとキトサンが微粒子状に析出した。

## 【0013】実施例2

5リットルのセパラブルフラスコに、キトサン（1%濃

度、粘度10cps、脱アセチル化度98%）240gとイオン交換水3600gを入れ、攪拌下に95%濃硫酸150gを添加した。添加後、内容物を加熱して60℃に昇温するとキトサンは溶解し、本発明のキトサンの硫酸水溶液が得られた。実施例1と同様にして濾液を室温に冷却するとキトサンが微粒子状に析出した。

## 【0014】実施例3

5リットルのセパラブルフラスコに、キトサン（0.5%濃度、粘度1000cps、脱アセチル化度85%）240gとイオン交換水3600gを入れ、攪拌下に95%濃硫酸220gを添加した。添加終了後、フラスコの内容物を加熱して80℃に昇温するとキトサンは溶解し、本発明のキトサンの硫酸水溶液が得られた。実施例1と同様にして濾液を室温に冷却するとキトサンが微粒子状に析出した。

## 【0015】

【発明の効果】本発明方法を実施することによりキトサンの硫酸水溶液が得られ、この溶液を冷却することによりキトサンを微粒子状に析出させることができる。微粒子状のキトサンは、パウダー化粧品等の粉体改良剤や農業用保水ゲル等の用途に用いることができる。

## フロントページの続き

(72)発明者 土田 真也

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号  
大日精化工業株式会社内

(72)発明者 山南 隆徳

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号  
大日精化工業株式会社内

(72)発明者 堀口 正二郎

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号  
大日精化工業株式会社内

BEST AVAILABLE COPY